第10講　工業的製法②

4　工業的製法

④H_2SO_4（濃硫酸）　接触法

黄鉄鉱（FeS_2）やSを燃焼させて得られるSO_2が接触法の原料となる。

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

次の２段階で濃硫酸を合成していく。

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3 \quad (V_2O_5\text{触媒})$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

⑤Al　バイヤー法・ホールエルー法

Alはボーキサイトから純度の高い酸化アルミニウムを取り出し（⇒(1)バイヤー法），それを溶融（融解）塩電解（⇒(2)ホールエルー法）することにより得る。

(1)　バイヤー法

・ボーキサイトに濃NaOHaqを加えて溶解させる。
　⇒不純物のFe_2O_3やSiO_2は溶解しないため，ここで取り除かれる。
・水を加える，または二酸化炭素を吸収させることにより，$Al(OH)_3$を沈殿させる。
・取り出した$Al(OH)_3$を加熱し，純度の高いAl_2O_3（アルミナ）を得る。

(2)　ホールエルー法

両極に炭素電極を用いて，酸化アルミニウムの融解液を電気分解する。酸化アルミニウムの融点は約2000℃と高いため，融点降下剤として氷晶石$Na_3[AlF_6]$を用いて融解させる。

$$(+)\ C + 2O^{2-} \longrightarrow CO_2 + 4e^-$$

$$C + O^{2-} \longrightarrow CO + 2e^-$$

$$(-)\ Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

⇒陽極で酸素が発生しないことに注意しよう。

第10講　演習問題

1　次の文を読み，以下の問1～7に答えよ。

硫酸H_2SO_4は，金属精錬，紡織(紡績)や薬品製造など化学工業に広く用いられている。工業的には［ア］と呼ばれる方法で製造されており，現在国内で稼働している硫酸製造工程(プロセス)の多くは，石油精製の際に回収される硫黄Sを原料としている。

まず(a)Sを空気中で燃焼させて，刺激臭のある［イ］色の二酸化硫黄SO_2を得る。

$S + O_2 \longrightarrow SO_2$

次に，(b)SO_2を空気中で酸化して，三酸化硫黄SO_3を得る。(c)この反応には，触媒として［ウ］を用いる。

$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$

さらに，SO_3を濃硫酸中に吸収させ過剰に溶かし込んで発煙硫酸とし，これを希硫酸でうすめて製品として濃硫酸を得る。

$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$

濃硫酸とはH_2SO_4質量パーセント濃度が90%以上の硫酸であり，(d)98%濃硫酸(H_2SO_4質量パーセント濃度98%)が工業用標準品の一つとして流通している。濃硫酸は無色で粘性の大きい液体で，不揮発性であることから硝酸カリウムKNO_3との混合物を熱すると揮発性の［エ］が発生する。また，(e)吸湿性，脱水作用，酸化作用を示すことが特徴である。

問1　［ア］，［イ］にあてはまる適切な語句および，［ウ］，［エ］にあてはまる物質名を答えよ。

問2　下線部(a)について，Sの代わりに黄鉄鉱FeS_2を原料として用いたとき，SO_2を得る化学反応式を示せ。

問3　下線部(b)の反応をエンタルピー変化ΔHを付した化学反応式で書くと以下のようになる。

$$SO_2(気) + \frac{1}{2}O_2(気) \longrightarrow SO_3(気) \quad \Delta H = Q〔kJ〕$$

(1)　SO_2(気)とSO_3(気)の生成エンタルピーが，それぞれ-297kJ/mol，-396kJ/molであることを用いて，反応エンタルピーQ〔kJ〕を求めよ。

(2)　この反応が平衡状態にあるとき，正反応が進む向きに平衡を移動させるのに適した条件を以下の(A)～(F)からすべて選び，記号で答えよ。

(A)　温度を下げる。　(B)　温度を上げる。

(C)　触媒の量を増やす。　(D)　SO_3を適切な方法で取り除く。

(E)　全圧を小さくする。　(F)　全圧を大きくする。

問4　下線部(c)のように，工業的に利用されている重要な反応では，触媒が使用されることが多い。一般に反応速度は　(1)　触媒を用いるとき　　(2)　反応温度を上げるとき　に大きくなるが，それらの理由として最も適したものを以下の(A)～(E)からそれぞれ一つずつ選び，記号で答えよ。

(A)　活性化エネルギーが大きく低下するから。　(B)　反応熱が大きく低下するから。

(C)　逆反応の反応速度が低下するから。　(D)　反応物どうしの衝突が緩やかになるから。

(E)　高いエネルギーをもつ反応物が増加し，遷移(活性化)状態になりやすいから。

問5　下線部(d)で示した98%濃硫酸を用いて，1.0mol/L硫酸を1.0m^3つくるために必要な濃硫酸の体積〔L〕を求めよ。98%濃硫酸の密度は1.8g/cm^3, H_2SO_4の分子量は98とする。

問6　下線部(e)について次の(1)，(2)に答えよ。

(1)　スクロースに濃硫酸を加えると，どのように変化するか，簡潔に答えよ。

(2)　銅Cuに熱濃硫酸を加えたときに起こる反応の化学反応式を示せ。

問7　98%濃硫酸を1時間あたり8000kg製造するプロセスがある。このプロセスを24時間稼働させ濃硫酸を生産したときに，必要な硫黄の質量〔kg〕を求めよ。なお，硫黄は不純物をまったく含まないものとする。

2　下線部の硫酸に関する化学反応のうち，希硫酸としての性質のため反応が起こるものを，次の①～⑤のうちから一つ選べ。

①　亜鉛に硫酸を加えると，水素が発生する。

②　銅に硫酸を加えて加熱すると，二酸化硫黄が発生する。

③　塩化ナトリウムに硫酸を加えて加熱すると，塩化水素が発生する。

④　ベンゼンに硫酸を加えて加熱すると，ベンゼンスルホン酸を生じる。

⑤　ショ糖に硫酸を加えると，黒色に変化する。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

3　次の文を読み，問1～5に答えなさい。

①アルミニウムは，その陽イオンの水溶液を電解しても精錬できない。アルミニウムの精錬では，まず［A］を濃い水酸化ナトリウム水溶液に溶解し，②これを水で希釈して水酸化アルミニウムを沈殿させる。次に，水酸化アルミニウムを加熱して［B］をつくり，③これと氷晶石との混合物を溶融(融解)塩電解する。このとき，陽極と陰極には［C］を用いる。

問1　［A］に入る鉱物名，［B］，［C］に入る物質名をかきなさい。

問2　下線部①の理由を説明しなさい。

問3　下線部②で起こる反応を化学反応式でかきなさい。

問4　下線部③について，氷晶石と混合する理由を15字以内で答えなさい。

問5　下線部③について，陽極および陰極で起こる反応を，それぞれ電子e^-を含むイオン反応式でかきなさい。

第10講　確認テスト

1　アルミニウムAlに関する，次の文の空欄［1］～［11］に該当する最も適切なものを，それぞれの解答群から選べ。ただし，同じものを何度選んでもよい。

原子番号［1］のアルミニウムAlは，周期表の［2］族に属し，軽くて軟らかい金属であるため，さまざまな用途に使用されている。アルミニウムは，酸にも塩基にも反応して溶けることから，［3］性元素とよばれる。

アルミニウムの単体を得るには，まず鉱石の［4］から［5］をつくる。この反応は，［4］に加熱した濃い水酸化ナトリウム水溶液を加え，水溶性の［6］を生成し，不溶性の不純物を分離する。この［6］水溶液に多量の水を加えると沈殿が生じ，これを加熱して［5］が得られる。

次に，氷晶石［7］を約1000℃に加熱して融解し，これに［5］を加えて溶かし，炭素を電極に用いて［8］を行うと，［9］極で［10］の反応によりアルミニウムが生じる。［11］極の炭素は，酸化されて徐々に消耗する。

［1］，［2］に対する解答群

①　1　②　2　③　3　④　4　⑤　5　⑥　6
⑦　7　⑧　8　⑨　9　⑩　10　⑪　11　⑫　12
⑬　13　⑭　14　⑮　15　⑯　16　⑰　17　⑱　18

［3］に対する解答群

①　陰　②　極　③　中　④　陽　⑤　両
⑥　中和　⑦　無極　⑧　溶解　⑨　両極　⑩　酸化還元

［4］，［5］に対する解答群

①　アルマイト　②　アルミニウム　③　アルミニウムイオン　④　コークス
⑤　酸化アルミニウム　⑥　水溶性アルミニウム　⑦　粗鉱石
⑧　電解アルミニウム　⑨　ボーキサイト　⑩　ミョウバン

［6］，［7］に対する解答群

①　$Na[Al(OH)_4]$　②　Na_2HAlO_3　③　Na_3AlCl_6　④　Na_3AlF_6

［8］，［9］，［11］に対する解答群

①　陰　②　陽　③　両　④　凝固　⑤　充電　⑥　析出　⑦　蓄電
⑧　沈殿　⑨　中和　⑩　放電　⑪　溶解　⑫　電気溶融
⑬　溶融(融解)塩電解

10 に対する解答群

① $Al^{+} + e^{-} \longrightarrow Al$　② $Al^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Al$

③ $Al^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Al$

④ $4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$　⑤ $2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$

⑥ $2Al(OH)_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Al + 6H_2O$

⑦ $Al_2O_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Al + 3H_2O$　⑧ $2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al + 3O_2$

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第10講　演習問題

1

問１　ア　接触法　　イ　無　　ウ　酸化バナジウム(Ｖ)　　エ　硝酸

問２　$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

問３　(1)　-99kJ　　(2)　(A)，(D)，(F)

問４　(1)　(A)　　(2)　(E)

問５　56L

問６　(1)　炭化が起こり，黒く変化する。

　　　(2)　$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

問７　6.1×10^4kg

2

①

3

問１　A　ボーキサイト　　B　酸化アルミニウム(アルミナ)　　C　黒鉛(炭素)

問２　水溶液を電気分解すると，アルミニウムより還元されやすい水が還元され，水素が発生するため。

問３　$Na[Al(OH)_4] \longrightarrow Al(OH)_3 + NaOH$

問４　融点を降下させるため。

問５　陰極　$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$

　　　陽極　$C + O^{2-} \longrightarrow CO + 2e^-$，　$C + 2O^{2-} \longrightarrow CO_2 + 4e^-$

第10講　確認テスト

1

1　⑬　　2　⑬　　3　⑤　　4　⑨　　5　⑤　　6　①　　7　④

8　⑬　　9　①　　10　③　　11　②

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。